



1 / 1 OrderPatent

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2001049296 A**(43) Date of publication of application: **20.02.2001**(51) Int. Cl. **C11D 17/00**

C11D 7/06, C11D 7/10, C11D 7/22, C11D 7/26, C11D 7/32

(21) Application number: **11221651**(22) Date of filing: **04.08.1999**(71) Applicant: **DAISAN KOGYO KK**(72) Inventor: **AKIMOTO RYUJI
NAKAJIMA KEIKO**(54) **DETERGENT COMPOSITION**

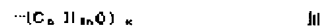
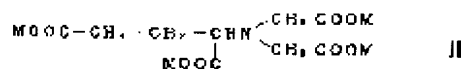
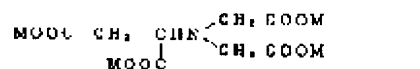
(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a detergent composition which, even when the alkali component absorbs a carbon dioxide gas and changes into a carbonate, does not exhibit the decrease in detergency, prevents the deposition and build-up of scale, and has an excellent biodegradability by using an inorganic alkali metal salt and/or hydroxide, a specific compound, and a block copolymer as main ingredients.

SOLUTION: A compound represented by formula I and/or II and a block copolymer containing units represented by formula III and units represented by formula IV are used. In formulas I and II, M is H, an alkali or alkaline earth metal, ammonia or an organic amine. In formula III, n is 2-4; and x is a mean number, being 5 or higher. In formula IV, M is H, a 1-4C alkyl, a mono- to trivalent metal atom, ammonium or an organic amine; y is a mean number, being 10 or higher. Preferably, 0.5-4 wt. % inorganic alkali metal salt and/or

hydroxide, 0.1-2 wt. % compound represented by formula I or II, and 3 ppm or higher block copolymer are compounded.

COPYRIGHT: (C)2001,JPO



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-49296

(P2001-49296A)

(43) 公開日 平成13年2月20日 (2001.2.20)

| (51) Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テーマコード*(参考) |
|--------------------------------------|------|---------------|-------------|
| C 1 1 D 17/00 | | C 1 1 D 17/00 | 4 H 0 0 3 |
| 7/06 | | 7/06 | |
| 7/10 | | 7/10 | |
| 7/22 | | 7/22 | |
| 7/26 | | 7/26 | |
| 審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 10 頁) 最終頁に続く | | | |

| | | | |
|-----------|----------------------|----------|--|
| (21) 出願番号 | 特願平11-221651 | (71) 出願人 | 000205683 大三工業株式会社 東京都品川区東五反田5丁目10番18号 |
| (22) 出願日 | 平成11年8月4日 (1999.8.4) | (72) 発明者 | 秋本 竜二 東京都品川区東五反田5丁目10番18号 大三工業株式会社内 |
| | | (72) 発明者 | 中嶋 啓子 東京都品川区東五反田5丁目10番18号 大三工業株式会社内 |
| | | (74) 代理人 | 100070758 弁理士 染谷 仁 |
| | | 最終頁に続く | |

(54) 【発明の名称】 洗浄剤組成物

(57) 【要約】

【目的】 炭酸ガス雰囲気中、特に炭酸ガスを多量に発生するビール醸造装置や炭酸飲料製造装置の定置洗浄工程の使用に適した洗浄剤組成物であって、洗浄剤中のアルカリ分が洗浄雰囲気中の炭酸ガスを吸収して炭酸塩に変化しても、汚れに対する溶解性、特にビールの汚れ成分である乳酸カルシウム等のアルカリ土類金属塩に対する溶解性が低下しないのみならず、スケールの析出も抑制し、さらに微生物分解性にも優れている。

【構成】 次の成分 (a)、(b) および (c) を主成分として含むことから構成される。

(a) 無機アルカリ塩および／またはアルカリ金属水酸化物。

(b) アスパラギン酸-N、N-ジ酢酸、アルカリ金属塩またはアルカリ土類金属塩および／またはグルタミン酸-N、N-ジ酢酸、アルカリ金属塩またはアルカリ土類金属塩。

(c) 特定のポリアルキレングリコール構造単位およびポリグリオキシレート構造単位を含むブロック共重合体。

1

2

【特許請求の範囲】

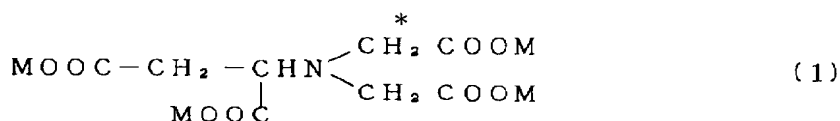
【請求項1】 次の成分（a）、（b）および（c）を主成分として含むことを特徴とする洗浄剤組成物。

（a）無機アルカリ金属塩および／またはアルカリ金属水酸化物。

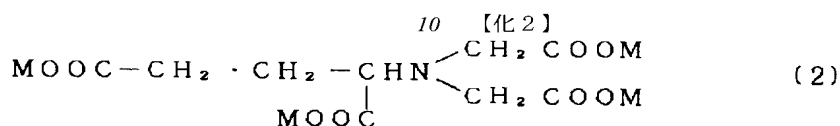
*（b）下記の一般式（1）および／または一般式（2）で示される化合物。

一般式（1）

【化1】

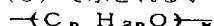


一般式（2）

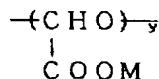


（ただし、一般式（1）および（2）において、Mは水素、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウムまたは有機アミンを表す。）

（c）下記の一般式（3）で示されるポリアルキレング※

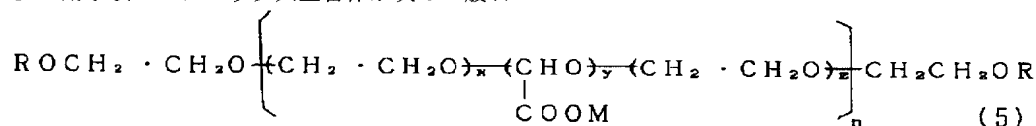


（ただし、nは2～4の整数、xは平均値で5以上である。）



（ただし、Mは水素原子、炭素数1～4のアルキル基、1～3価の金属原子、アンモニウム基および有機アミン基から選ばれる一種であり、yは平均値で10以上である。）

【請求項2】 請求項1のブロック共重合体が次の一般☆



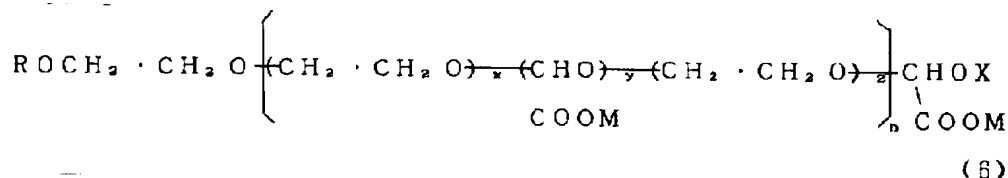
（ただし、Rは水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキルフエニル基、フェニル基およびベンジル基から選ばれる一種であり、Mは水素原子、炭素数1～4のアルキル基、1～3価の金属原子、アンモニウム基および有機アミン基から選ばれる一種であり、nは1以上、xは5以上、yは10以上、zは0または5以上であ

◆る。）

【請求項3】 請求項1のブロック共重合体が次の一般式（6）で示される化合物である請求項1に記載の洗浄剤組成物。

一般式（6）

【化6】



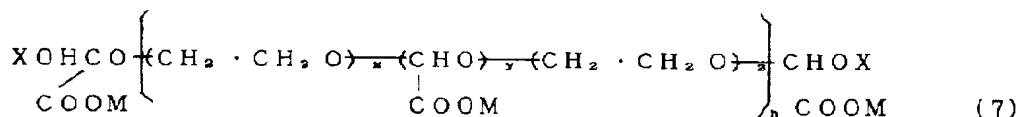
（ただし、Rは水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキルフエニル基、フェニル基およびベンジル基から選ばれる一種であり、Mは水素原子、炭素数1～4のアルキル基、1～3価の金属原子、アンモニウム基および

有機アミン基から選ばれる一種であり、Xはブロック共重合体の解重合に対して化学的に安定な基であり、nは1以上、xは5以上、yは10以上であり、zは0または5以上である。）

【請求項4】 請求項1のブロック共重合体が次の一般式(7)で示される化合物である請求項1に記載の洗浄剤組成物。

*一般式(7)

【化7】

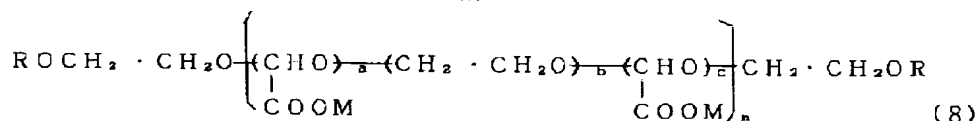


(ただし、Mは水素原子、炭素数1～4のアルキル基、1～3価の金属原子、アンモニウム基および有機アミン基から選ばれる一種であり、Xはブロック共重合体の解重合に対して化学的に安定な基であり、nは1以上、xは5以上、yは10以上であり、zは0または5以上である。)

※【請求項5】 請求項1のブロック共重合体が次の一般式(8)で示される化合物である請求項1に記載の洗浄剤組成物。

一般式(8)

【化8】

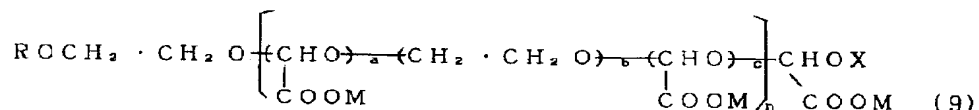


(ただし、Rは水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキルフェニル基、フェニル基およびベンジル基から選ばれる一種であり、Mは水素原子、炭素数1～4のアルキル基、1～3価の金属原子、アンモニウム基および有機アミン基から選ばれる一種であり、nは1以上、aは10以上、bは5以上、cは10以上である。)

20 ★【請求項6】 請求項1のブロック共重合体が次の一般式(9)で示される化合物である請求項1に記載の洗浄剤組成物。

一般式(9)

【化9】



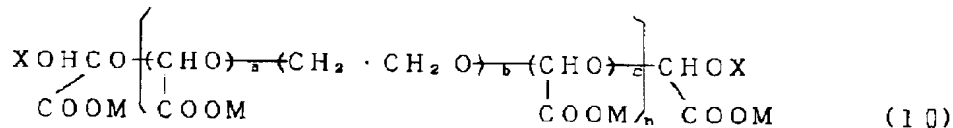
(ただし、Rは水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキルフェニル基、フェニル基およびベンジル基から選ばれる一種であり、Mは水素原子、炭素数1～4のアルキル基、1～3価の金属原子、アンモニウム基および有機アミン基から選ばれる一種であり、Xはブロック共重合体の解重合に対して化学的に安定な基であり、nは1以上、aは10以上、bは5以上、cは0または10

☆以上である。)

【請求項7】 請求項1のブロック共重合体が次の一般式(10)で示される化合物である請求項1に記載の洗浄剤組成物。

一般式(10)

【化10】



(ただし、Mは水素原子、炭素数1～4のアルキル基、1～3価の金属原子、アンモニウム基および有機アミン基から選ばれる一種であり、Xはブロック共重合体の解重合に対して化学的に安定な基であり、nは1以上、aは10以上、bは5以上、cは10以上である。)

【請求項8】 請求項1の洗浄剤組成物が炭酸ガスの存在する雰囲気中で洗浄に供し、生分解性を維持したまま高洗浄性を呈するとともに、スケールの析出・付着を防

止する請求項1に記載の洗浄剤組成物。

【請求項9】 請求項8において、炭酸ガスの存在する雰囲気がビール醸造装置または炭酸飲料製造装置の定置洗浄工程である請求項8に記載の洗浄剤組成物。

【請求項10】 請求項1において、成分(a)、

(b)および(c)の配合量が成分(a)0.5～4重量パーセント、成分(b)0.1～2重量パーセントおよび成分(c)3ppm以上である請求項1に記載の洗浄剤

組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はガラス、プラスチック、金属等の表面に付着した汚れの洗浄、とりわけ、炭酸ガスの存在する雰囲気中での洗浄に供し得るアルカリ性洗浄剤組成物に係り、特に、洗浄剤中のアルカリ分が炭酸ガスを吸収して炭酸塩に変化しても、汚れの溶解性（洗浄性）が低下しないのみならず、スケールの析出・付着をも抑止し、かつ微生物分解性にも優れた洗浄剤組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】ビール、ジュース等の飲料、各種加工食品等、食料品生産量は年々増加の一途をたどり、品種も多様化され、これに伴って衛生上の品質管理も厳しさを増している。特に、これら食料品の製造に際して品種が変わる毎に製造設備を洗浄しなければならず、このため、食料品製造設備は頻繁な洗浄を余儀なくされている。しかも、これら製造設備は生産量の増加に伴って大型化されている。

【0003】このような洗浄頻度の増加にともない、さらには製造設備の大型化にともない、近年では、製造設備内に洗浄液を循環させることにより、あるいはタンク等の広い面積を有する表面に洗浄液をスプレー等で吹きつけることにより汚れを除去する、いわゆる定置洗浄方式が採用されている。さらに、製造設備の外表面を洗浄する場合には、スプレーや発泡等の洗浄方式が採用されている。

【0004】上述の定置洗浄方式、あるいは大型設備の外表面洗浄に使用される洗浄剤として、従来、アルカリ金属水酸化物1～3重量%、およびエチレンジアミン四酢酸アルカリ金属塩（キレート化合物）0.1～0.4重量%を含有する洗浄剤水溶液が知られている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】エチレンジアミン四酢酸アルカリ金属塩を含有する上述洗浄剤水溶液は製造設備の内面や外表面に付着した汚れを良好に洗浄除去し得るのみならず、炭酸ガスの存在する雰囲気中でアルカリ金属水酸化物が炭酸ガスを吸収し、炭酸塩となって洗浄液のpH値が低下しても汚れの溶解性（洗浄性）、特にビールの汚れ成分であるアルカリ土類金属塩（蓚酸カルシウム等）に対する溶解性が低下するような問題も生じない。

【0006】しかし、上述洗浄剤水溶液は微生物分解性に劣り、このため、食料品製造工場から排出される洗浄*

*廃水は通常の活性汚泥処理では分解されず、この結果、洗浄廃水のCOD値が高くなってしまいう問題があった。したがって、近年では、洗浄性能と微生物分解能の両性能を保持した洗浄剤の開発が強く望まれている。

【0007】洗浄性能と微生物分解能の両性能を保持した洗浄剤として、従来、優れた微生物分解能を保持したL-アスパラギン酸ジ酢酸アルカリ金属塩、あるいはL-グルタミン酸ジ酢酸アルカリ金属塩と、アルカリ金属水酸化物とからなるアルカリ洗浄剤組成物が知られている。

【0008】このアルカリ洗浄剤組成物は洗浄性能と微生物分解能の両性能を保持するものであるが、例えばビールや炭酸飲料等の製造設備のように、炭酸ガスの多く存在する製造設備を洗浄する場合には、アルカリ金属水酸化物が炭酸ガスを吸収して炭酸塩となって洗浄剤中のL-アスパラギン酸ジ酢酸アルカリ金属塩、あるいはL-グルタミン酸ジ酢酸アルカリ金属塩のキレート力を低下させてしまい、ビールの汚れ成分であるアルカリ土類金属塩に対する溶解性が急激に低下してしまうという問題を生じる。

【0009】さらにまた、洗浄除去された成分（カルシウム、マグネシウム等）と炭酸塩が反応して水不溶性のスケールを析出し、これが製造設備の表面に付着するという問題を生じる。

【0010】これらの現象はビールや炭酸飲料等の製造設備の洗浄の場合のみならず、洗浄剤水溶液をスプレー等で長時間にわたって何回も洗浄する場合にも、空気中の炭酸ガスを吸収して発生する。

【0011】そこで、本発明の目的は洗浄剤中のアルカリ分が洗浄雰囲気中の炭酸ガスを吸収して炭酸塩に変化しても、汚れの溶解性、特にビールの汚れ成分である蓚酸カルシウム等のアルカリ土類金属塩の溶解性が低下しないのみならず、スケールの析出・付着をも抑え、さらに微生物分解性にも優れ、上述の公知技術に存する欠点を改良した洗浄剤組成物を提供することにある。

【0012】

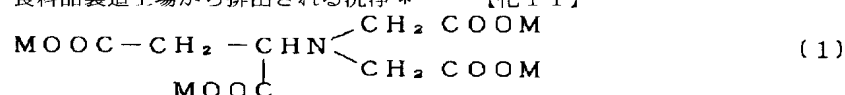
【課題を解決するための手段】上述の目的を達成するため、本発明によれば、次の成分（a）、（b）および（c）を主成分として含むことを特徴とする。

【0013】（a）無機アルカリ金属塩および／またはアルカリ金属水酸化物。

【0014】（b）下記の一般式（1）および／または一般式（2）で示される化合物。

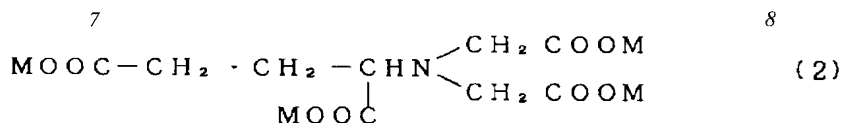
一般式（1）

【化11】



一般式（2）

50 【化12】

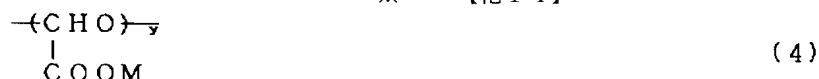


ただし、一般式(1)および(2)において、Mは水素、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウムまたは有機アミンを表す。

【0015】(c)下記の一般式(3)で示されるポリアルキレングリコール構造単位および一般式(4)で示*



ただし、nは2~4の整数、xは平均値で5以上である。



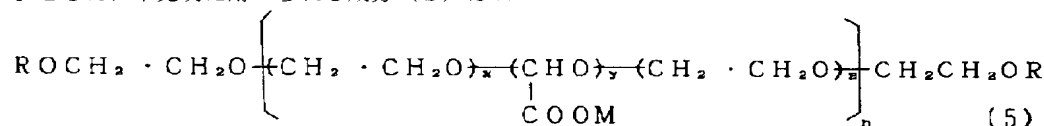
ただし、Mは水素原子、炭素数1~4のアルキル基、1~3価の金属原子、アンモニウム基および有機アミン基から選ばれる一種であり、yは平均値で10以上である。

【0016】

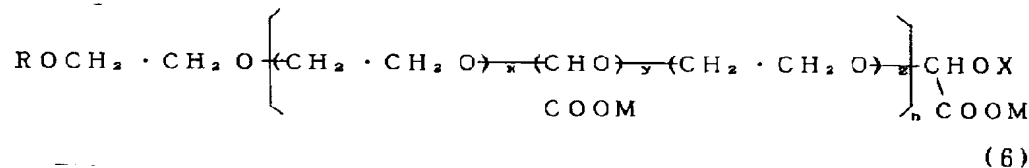
【発明の実施の態様】以下、本発明を具体的に詳述する。

【0017】本発明にかかる成分(a)は無機アルカリ金属塩および/またはアルカリ金属水酸化物である。無機アルカリ金属塩としては例えば珪酸ソーダ、炭酸ソーダ、リン酸ソーダ等が挙げられるが、この中で特に、炭酸ソーダ等の炭酸アルカリ塩が好ましい。また、アルカリ金属水酸化物としては例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等が挙げられるが、この中で特に、水酸化ナトリウムが好ましい。本発明では、これら無機アルカリ塩およびアルカリ金属水酸化物は単独で、あるいは一緒に合わせて使用される。

【0018】さらに、本発明に用いられる成分(b)は★



【0021】式中、Rは水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキルフエニル基、フェニル基およびベンジル基から選ばれる一種であり、Mは水素原子、炭素数1~4のアルキル基、1~3価の金属原子、アンモニウム基および有機アミン基から選ばれる一種であり、nは1 ☆



が挙げられる。

*されるポリグリオキシレート構造単位を含むブロック共重合体。

一般式(3)

【化13】

※一般式(4)

※ 【化14】

★上述一般式(1)および/または一般式(2)で示される化合物である。上述一般式(1)で示される化合物は例えばアスパラギン酸-N、N-ジ酢酸ナトリウム(ASDA-4Na)であり、また、上述一般式(2)で示される化合物は例えばグルタミン酸-N、N-ジ酢酸ナトリウム(GLDA-4Na)である。これら一般式(1)、(2)で示される化合物はそれぞれ単独で、あるいは組み合わせて用いられる。

【0019】さらにまた、本発明に用いられる成分

(c)は上述一般式(3)で示されるポリアルキレングリコール構造単位および一般式(4)で示されるポリグリオキシレート構造単位を含む微生物分解性を有するブロック共重合体であり、特開平10-53648号公報に記載される。

【0020】上述ブロック共重合体は例えば、一般式(5)

【化15】

☆以上、xは5以上、yは10以上であり、zは0または5以上である。

【0022】さらに、上述ブロック共重合体として、上述のほかに、例えば、一般式(6)

【化16】

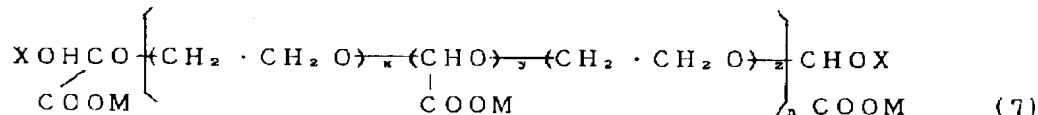
【0023】式(6)において、Rは水素原子、アルキ

ル基、アルケニル基、アルキルフエニル基、フエニル基およびベンジル基から選ばれる一種であり、Mは水素原子、炭素数1～4のアルキル基、1～3価の金属原子、アンモニウム基および有機アミン基から選ばれる一種であり、Xはブロック共重合体の解重合に対して化学的に*

*安定な基であり、nは1以上、xは5以上、yは10以上であり、zは0または5以上である。

【0024】上述のブロック共重合体としては、さらに、他の化合物、例えば一般式(7)

【化17】



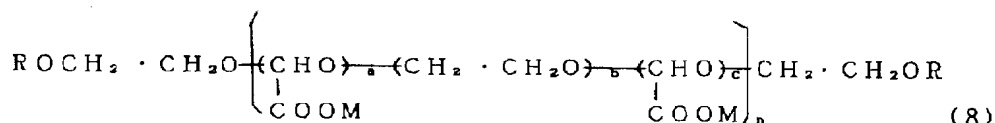
で示される化合物が挙げられる。

【0025】式(7)中、Mは水素原子、炭素数1～4のアルキル基、1～3価の金属原子、アンモニウム基および有機アミン基から選ばれる一種であり、Xはブロック共重合体の解重合に対して化学的に安定な基であり、※

※nは1以上、xは5以上、yは10以上であり、zは0または5以上である。

【0026】さらに、上述ブロック共重合体としては、一般式(8)

【化18】



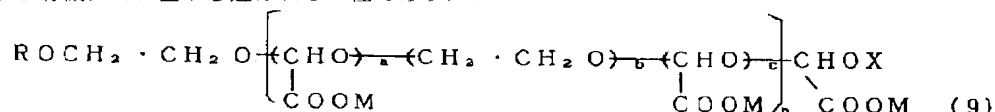
で示される化合物が挙げられる。

【0027】式(8)中、Rは水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキルフエニル基、フエニル基およびベンジル基から選ばれる一種であり、Mは水素原子、炭素数1～4のアルキル基、1～3価の金属原子、アンモニウム基および有機アミン基から選ばれる一種であり、★

★nは1以上、aは10以上、bは5以上、cは10以上である。

【0028】さらに、上述ブロック共重合体としては、一般式(9)

【化19】



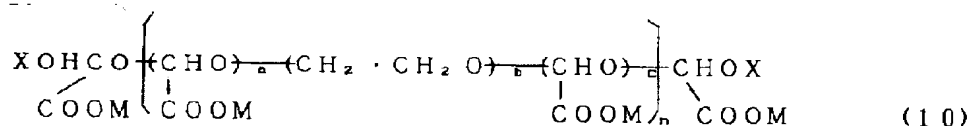
で示される化合物が挙げられる。

【0029】式(9)中、Rは水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキルフエニル基、フエニル基およびベンジル基から選ばれる一種であり、Mは水素原子、炭素数1～4のアルキル基、1～3価の金属原子、アンモニウム基および有機アミン基から選ばれる一種であり、☆

☆Xはブロック共重合体の解重合に対して化学的に安定な基であり、nは1以上、aは10以上、bは5以上、cは0または10以上である。

【0030】さらにまた、上述ブロック共重合体としては、一般式(10)

【化20】



【0031】式(10)中、Mは水素原子、炭素数1～4のアルキル基、1～3価の金属原子、アンモニウム基および有機アミン基から選ばれる一種であり、Xはブロック共重合体の解重合に対して化学的に安定な基であり、nは1以上、aは10以上、bは5以上、cは10以上である。

【0032】本発明にかかる洗浄剤組成物は上述の成分(a)、(b)および(c)を、成分(a)0.5～4重

量%、成分(b)0.1～2重量%および成分(c)3ppm以上配合することが好ましい。これら配合量が上述の範囲内において本発明効果を十分に達成することができる。

【0033】上述構成からなる本発明洗浄剤組成物は炭酸ガスの存在する雰囲気中、例えばビール醸造装置、炭酸飲料製造装置等の定置洗浄工程で洗浄に供して洗浄剤中のアルカリ分が炭酸ガスを吸収して炭酸塩に変化して

も、汚れに対する溶解性、特にビールの汚れ成分である
 修酸カルシウム等、アルカリ土類金属塩に対する溶解性
 が低下せず、かつスケールの析出・付着をも抑え、さら
 に微生物分解性をも有する。

【0034】上述の本発明組成物はビールや炭酸飲料等
 の炭酸ガスを多量に存在する雰囲気中のみならず、洗浄
 液をスプレー等で長時間にわたって何回も洗浄し、空気
 中の炭酸ガスを吸収して炭酸塩に変化するような場合にも、
 上述と同様、汚れに対する溶解性が低下せず、かつ
 スケールの析出・付着も抑え、さらに微生物分解性をも
 有する。

【0035】

【発明の実施例】以下、本発明を実施例によってさらに
 具体的に詳述する。

【0036】実施例1

表1に示す各成分を所定の配合量で配合して試料No. 1
 ～18を調製した。表1中の各成分は次のとおりであ
 る。

【0037】NaOH：苛性ソーダ。本発明にかかる成
 分(a)。

【0038】Na₂CO₃：炭酸ソーダ。本発明にかか
 る成分(a)。

【0039】EDTA-4Na：エチレンジアミン四酢
 酸ナトリウム塩。

【0040】GLDA-4Na：グルタミン酸-N、N-
 ジ酢酸ナトリウム。本発明にかかる成分(b)。

【0041】ASDA-4Na：アスパラギン酸-N、
 N-ジ酢酸ナトリウム。本発明にかかる成分(b)。

【0042】PGX-310：日本触媒(株)製試作品
 PXIC-PGX310。分子量10000。本発明にか
 かる成分(c)のブロック共重合体のナトリウム塩。

【0043】PASP：日本触媒(株)製試作品PXI
 C-ポリアスパラギン酸ナトリウム塩。分子量120
 0。

【0044】PEG：第一工業製薬(株)製PEGシリ
 ーズ。分子量4000。

【0045】表1に示す各試料について、生分解能、修
 酸カルシウムの溶解度およびスケール析出・付着防止能
 の各試験を行い、結果を表1に示した。これら各試験は
 次のように行った。

【0046】生分解能試験

各試料中、成分NaOH、Na₂CO₃は水溶性無機物
 質であるから、生分解性試験の対象外である。

【0047】成分EDTA-4Naは微生物分解性につ
 いて後述の「修正SCAS法」に準じて行ったが、10
 0%残存しており、生分解性が全く進まなかった。

【0048】成分GLDA-4Na生分解性試験はCOD
 で500ppmになるように水で希釈した。さらに、
 化学工業排水を処理している活性汚泥設備から活性汚
 泥を採取し、この活性汚泥を小型の3槽直列曝気型活性汚

泥設備に上述の希釈液とともに供給し、曝気をして生物
 分解のテストを行った。7～8日経過した後の処理排水
 中のCODは50～75ppm程度に低減されており、
 分解率が85～90%であった。

【0049】成分ASDA-4Naは微生物分解性につ
 いて、OECD化学品テストガイドラインに記されてい
 る修正SCAS法に準じて観察した。試験手順として
 は、連日エアポンプにて試験槽を曝気し、数日毎にサン
 プリングした試験サンプル溶液をHPLC(Cu錯体
 法)およびTOCにより化合物の残存率を追跡し、生分
 解率を求めた。この結果、ASDAは残存率0%とな
 り、完全に生分解された。

【0050】成分PGX-310は特開平10-536
 48号公報第13ページ右欄第41行以後の「生分解性
 試験」によれば、優れた生分解性を有する旨記載されて
 いる。

【0051】成分PASPおよびPEGについては、上
 述「成分ASDA-4Na」と同様に行ったが、残存率
 がほとんどなく、生分解性は良好であった。

【0052】以上から、各試料は成分EDTA-4Na
 を含む試料No. 1、2および7を除いて生分解性ありと
 判断した。特に、本発明にかかる試料No. 10～18に
 ついては生分解性がほぼ完全であった。

【0053】試料No. 10および20について上述の
 「修正SCAS法」に準じて微生物分解試験を行った。
 なお、化合物の残存率はHPLC(Cu錯体法)により
 追跡した。この結果、試験に供した試料の残存率はほぼ
 0%となり、完全に生分解された。

【0054】修酸カルシウムの溶解度試験

表1の試料50mlを100ccビーカーに採取し、こ
 れに修酸カルシウム1水和物100mgをビールの汚れ
 として添加した。この試料を40℃の温度下、約600
 rpmの回転速度で、約10分間攪拌の後、No. 5Cの
 濾紙で濾過し、濾紙上に溶解せずに残った修酸カルシウ
 ムを希塩酸(塩酸1:水4)に溶解した。この塩酸水溶
 液についてM/100EDTA標準溶液を用いてキレート
 滴定を行い、濾紙上の修酸カルシウムを求めた。この
 数値から試料水溶液中に溶解した修酸カルシウムの溶解
 度(%)を求めた。なお、この濾紙は後述のスケール析
 出・付着防止能試験に使用するために保存しておく。

【0055】スケール析出・付着防止能試験

修酸カルシウムの溶解度試験の際に、No. 5Cの濾紙で
 濾過された濾液を50mlのガラス管に採取し、このガ
 ラス管を25℃の恒温条件下に1日間および7日間静置
 し、ガラス管内に析出ならびに付着したスケールの有無
 および析出量を目視により測定した。

【0056】測定結果は次のように評価した。

5：無し

4：僅かに析出および付着

3：析出および付着

2: 多量に析出および付着

*【0057】

1: 著しく多量に析出および付着

*【表1】

| 試料No. | 比較例 | | | | | | | | | 実施例 | | | | | | | | |
|--------------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|-------|-------|-------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 |
| 成分 | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| NaOH (9%) | 3.0 | — | 3.0 | — | 3.0 | — | — | — | — | 3.0 | — | 3.0 | — | 1.0 | 1.0 | 3.0 | — | 1.0 |
| Na ₂ CO ₃ (9%) | — | 4.0 | — | 4.0 | — | 4.0 | 4.0 | 4.0 | 4.0 | — | 4.0 | — | 4.0 | 2.7 | 2.7 | — | 4.0 | 2.7 |
| EDTA-4Na (9%) | 0.25 | 0.25 | — | — | — | — | 0.25 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| GLDA-4Na (9%) | — | — | 0.25 | 0.25 | — | — | — | 0.25 | 0.25 | 0.25 | 0.25 | — | — | 0.25 | — | 0.125 | 0.125 | 0.125 |
| ASDA-4Na (9%) | — | — | — | — | 0.25 | 0.25 | — | — | — | — | — | 0.25 | 0.25 | — | 0.25 | 0.125 | 0.125 | 0.125 |
| PGX-310 (ppm) | — | — | — | — | — | — | 7 | — | — | 7 | 7 | 7 | 7 | 7 | 7 | 7 | 7 | 7 |
| PASP (ppm) | — | — | — | — | — | — | — | 7 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| PEG (ppm) | — | — | — | — | — | — | — | — | 7 | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 水 | バランス | バランス | バランス | バランス | バランス | バランス | バランス | バランス | バランス | バランス | バランス | バランス | バランス | バランス | バランス | バランス | バランス | バランス |
| (試験項目) | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 生分解能 | × | × | ○ | ○ | ○ | ○ | × | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 乳酸カルシウムの溶解度 (%) | 46.2 | 45.8 | 45.1 | 36.0 | 47.1 | 37.5 | 44.8 | 33.7 | 39.0 | 44.9 | 44.6 | 46.8 | 46.7 | 44.8 | 46.8 | 45.7 | 45.5 | 45.7 |
| スケール析出防止能 | 1日 | 5 | 1 | 5 | 1 | 5 | 1 | 5 | 1 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| | 7日 | 5 | 1 | 5 | 1 | 5 | 1 | 5 | 1 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| スケール付着防止能 | 1日 | 5 | 2 | 5 | 2 | 5 | 2 | 5 | 2 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| | 7日 | 5 | 1 | 5 | 1 | 5 | 1 | 5 | 1 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |

【0058】表1から次のことがわかる。試料No. 1の比較例はNaOH-EDTA系試料であって、乳酸カルシウムの溶解度が大きく、かつスケールの析出・付着も生じないが、生分解しない。これが炭酸ガスを吸収してNaOHがNa₂CO₃に変化すると、試料No. 2に示されるように、乳酸カルシウムの溶解度はほとんど変わらないものの、スケールの析出・付着が多量に見られる。

【0059】試料No. 3の比較例はNaOH-GLDA系試料であって、生分解能、乳酸カルシウムの溶解度およびスケール析出・付着防止能の全てについて良好であるが、これが炭酸ガスを吸収してNaOHがNa₂CO₃に変化すると、試料No. 4に示されるように、乳酸カルシウムの溶解度およびスケール析出・付着防止能が著しく低下してしまう。

【0060】試料No. 5の比較例はNaOH-ASDA系試料であって、試料No. 3と同様、生分解能、乳酸カルシウムの溶解度およびスケール析出防止能の全ての試験項目について良好であるが、これが炭酸ガスを吸収してNaOHがNa₂CO₃に変化すると、試料No. 6に示されるように、生分解能は良好に維持されるものの、乳酸カルシウムの溶解度およびスケール析出・付着防止能が著しく低下する。

【0061】試料No. 7の比較例は試料No. 2の配合にさらに、本発明にかかる成分(c)のブロック共重合体PGX-310(日本触媒(株)試作品)を配合した試

料であり、スケール析出・付着防止能は高まるものの、生分解性は悪い。

【0062】試料No. 8およびNo. 9の比較例はそれぞれ、試料No. 4の配合にさらに、生分解性を有するが本発明成分(c)とは異なる高分子量カルボン酸型化合物PASP(日本触媒(株)試作品)およびPEG(第一工業製薬(株)PEGシリーズ)を配合した試料であるが、やはり試料No. 4と同様、生分解能は良好に維持されるものの、乳酸カルシウムの溶解度およびスケール析出・付着防止能については全く改良されない。

【0063】試料No. 10の実施例はNaOH-GLDA系試料に本発明にかかる成分(c)のブロック共重合体PGX-310を配合した試料であって、生分解能、乳酸カルシウムの溶解度およびスケール析出防止能の全てに良好な結果を呈している。この試料No. 10が炭酸ガスを吸収してNaOHがNa₂CO₃に変化しても、試料No. 11に示されるように、生分解能、乳酸カルシウムの溶解度およびスケール析出・付着防止能の全てについて変化がなく、全て良好である。

【0064】試料No. 12の実施例はNaOH-ASDA系試料に本発明にかかる成分(c)のブロック共重合体PGX-310を配合した試料であって、上述と同様、生分解能、乳酸カルシウムの溶解度およびスケール析出・付着防止能の全てに良好な結果を呈している。この試料No. 12が炭酸ガスを吸収してNaOHがNa₂CO₃に変化しても、試料No. 13に示されるように、

生分解能、脣酸カルシウムの溶解度およびスケール析出・付着防止能の全てについて変化を生ぜず、全て良好である。

【0065】試料No. 14は $\text{NaOH}-\text{Na}_2\text{CO}_3-\text{GLDA}$ 系試料に本発明にかかる成分(c)のブロック共重合体PGX-310を配合した試料であり、試料No. 15は $\text{NaOH}-\text{Na}_2\text{CO}_3-\text{ASDA}$ 系に本発明にかかる成分(c)のブロック共重合体PGX-310を配合した試料であり、いずれも生分解能、脣酸カルシウムの溶解度およびスケール析出・付着防止能の全ての試験項目について良好な結果を呈している。

【0066】試料No. 16の実施例は $\text{NaOH}-\text{GLDA}-\text{ASDA}$ 系に本発明にかかる上記PGX-310を配合した試料であり、上述と同様、生分解能、脣酸カルシウムの溶解度およびスケール析出・付着防止能の全てについて良好な結果を呈している。この試料No. 16が炭酸ガスを吸収して NaOH が Na_2CO_3 に変化しても、試料No. 17に示されるように、試験項目の全てについて良好な結果を維持している。

【0067】試料No. 18の実施例は $\text{NaOH}-\text{Na}_2\text{CO}_3-\text{GLDA}-\text{ASDA}$ の系に本発明にかかる上述*

*PGX-310を配合した試料であり、上述と同様、生分解能、脣酸カルシウムの溶解度およびスケール析出・付着防止能の全ての試験項目について良好な結果を呈している。

【0068】以上から、本発明実施例の試料No. 10~18は全て、炭酸ガスの雰囲気中、特にビール醸造装置や炭酸飲料製造装置の定置洗浄工程において使用に供し、生分解能、脣酸カルシウムの溶解度およびスケール析出防止能の全ての試験項目について良好な結果を呈することが表1から理解できる。

【0069】実施例2

表2に示す各成分中、 Na_2CO_3 およびGLDA-4Naの配合量を一定に保ち、PGX-310の配合量を変化させて試料No. 19~24を調製した。表2中の各成分を表す記号は表1と同じである。

【0070】表2の各試料について、表1と同様な試験方法により生分解能、脣酸カルシウムの溶解度およびスケール析出・付着防止能の各試験を行い、結果を表2に示した。

【0071】

【表2】

| 成分 \ 試料No. | 19 | 20 | 21 | 22 | 23 | 24 |
|------------------------------|------|------|------|------|------|------|
| Na_2CO_3 (%) | 4.0 | 4.0 | 4.0 | 4.0 | 4.0 | 4.0 |
| GLDA-4Na (%) | 0.25 | 0.25 | 0.25 | 0.25 | 0.25 | 0.25 |
| PGX-310 (ppm) | 1 | 3 | 5 | 7 | 10 | 20 |
| 水 | バランス | バランス | バランス | バランス | バランス | バランス |
| (試験項目) | | | | | | |
| 生分解能 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 脣酸カルシウム溶解度 (%) | 38.8 | 43.5 | 42.9 | 44.6 | 39.5 | 41.3 |
| スケール析出防止能 | 1日 | 3 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| | 7日 | 3 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| スケール付着防止能 | 1日 | 4 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| | 7日 | 3 | 5 | 5 | 5 | 5 |

【0072】表2から、本発明にかかる成分(c)PGX-310の配合量を1ppmから20ppmまで変化させると、1ppmを含有する試料No. 19が脣酸カルシウムの溶解度およびスケール析出・付着防止能について、実用に供し得ないほどではないがやや劣るものの、3ppm以上ではいずれも全ての試験項目について良好な結果を呈することがわかる。

【0073】

【発明の効果】以上のとおり、本発明にかかる洗浄剤組

成物は洗浄剤中のアルカリ分が洗浄雰囲気中の炭酸ガスを吸収して炭酸塩に変化しても、汚れの溶解性、特にビールの汚れ成分である脣酸カルシウム等のアルカリ土類金属塩に対する溶解性が低下しないのみならず、スケールの析出・付着も抑制し、さらに微生物分解性にも優れるという効果を奏し、特に炭酸ガスを多量に発生するビール醸造装置や炭酸飲料製造装置の定置洗浄工程での使用に適したものといえることができる。

【手続補正書】

【提出日】平成11年8月9日(1999. 8. 9)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項4

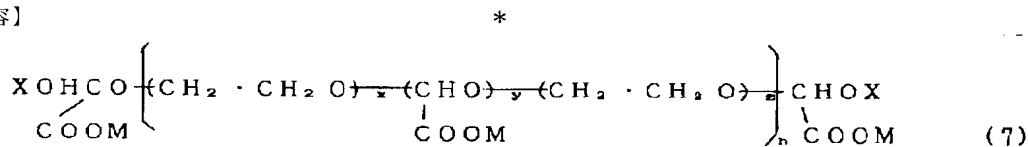
【補正方法】変更

【補正内容】

*【請求項4】 請求項1のブロック共重合体が次の一般式(7)で示される化合物である請求項1に記載の洗浄剤組成物。

一般式(7)

【化7】



(ただし、Mは水素原子、炭素数1～4のアルキル基、1～3価の金属原子、アルミニウム基および有機アミン基から選ばれる一種であり、Xはブロック共重合体の解重合に対して化的に安定な基であり、nは1以上、xは5以上、yは10以上であり、zは0または5以上である。)

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

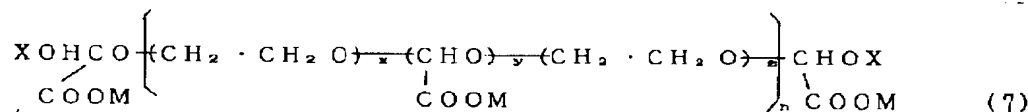
【補正対象項目名】0024

【補正方法】変更

【補正内容】

【0024】上述のブロック共重合体としては、さらに、他の化合物、例えば一般式(7)

【化17】



で示される化合物が挙げられる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷

C11D 7/32

識別記号

F1

C11D 7/32

テーム (参考)

Fターム (参考) 4H03 BA12 DA05 DA12 DA17 DB01

EA08 EA15 EA16 EA21 EB13

EB28 EB34 ED02 FA03 FA04

FA06